

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 812 949 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
17.12.1997 Patentblatt 1997/51

(51) Int Cl. 6: D06P 5/08, D06P 1/52,  
D06M 15/356

(21) Anmeldenummer: 97810340.6

(22) Anmeldetag: 03.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

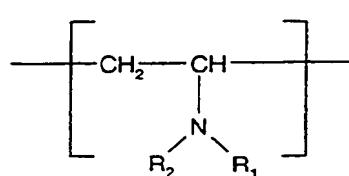
(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
4057 Basel (CH)

(30) Priorität: 11.06.1996 CH 14058/96

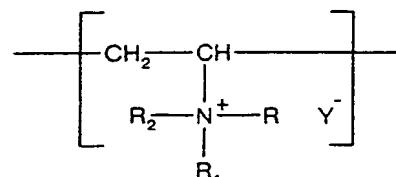
(72) Erfinder: Ouziel, Philippe  
68130 Altkirch (FR)

## (54) Verfahren zur Behandlung von gefärbtem Cellulosefasermaterial

(57) Es wird ein Verfahren zur Fixierung von Reaktivfarbstoffen oder Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte, welche ein Homo- oder Copolymer enthaltend wiederkehrende Strukturen der Formel

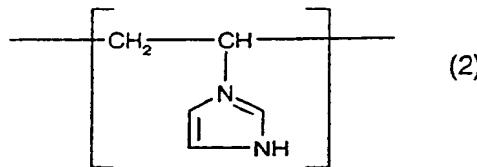


(1a),



(1b)

oder



(2)

aufweist, behandelt, worin die Variablen die in den Ansprüchen angegebene Bedeutung haben. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeichnen sich durch verbesserte Nassechtheiten aus.

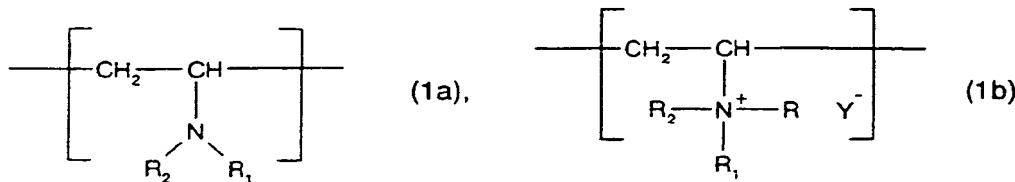
**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von gefärbtem Cellulosefasermaterial, insbesondere gefärbtem Cellulosefasermaterial zur Verbesserung der Echtheiten.

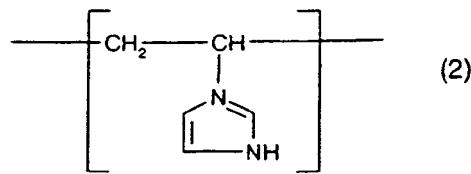
5 Färbungen und Drucke mit Reaktivfarbstoffen oder substantiven Farbstoffen zeigen oft ungenügende Nasseechtheiten, besonders Wasch- und Wasserechtheiten. Der Farbstoff, welcher an der Oberfläche der Cellulose gebunden ist, kann durch wiederholte Waschoperationen entfernt werden und auf benachbartes Textilmaterial, welches im gleichen Waschgang gewaschen wird, wieder aufziehen. Man begegnet diesem Mangel im allgemeinen, indem man an den Färbe Prozess eine Nachbehandlung mit einem Fixiermittel auf der Basis von formaldehydhaltigen Produkten, 10 Homo- or Copolymeren auf (Di)allylamin-Basis oder (Poly)amin-Dicyandiamid-Kondensaten anschliesst. Die bekannten Fixiermittel weisen jedoch Nachteile, z.B. eine mangelnde Wirksamkeit oder eine negative Beeinflussung anderer Echtheiten, z.B. der Lichtechtheit auf, oder sind ökologisch bedenklich. Es besteht daher Bedarf nach verbesserten Fixiermitteln für die Behandlung von mit Reaktivfarbstoffen oder substantiven Farbstoffen gefärbtem Cellulosefasermaterial, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen.

15 Es wurde nun gefunden, dass man die Nasseechtheiten von Reaktivfärbungen und Substantivfärbungen auf Cellulosefasermaterial ohne negative Beeinflussung anderer Echtheiten verbessern kann, wenn man sie einer Behandlung mit bestimmten Homo- oder Copolymeren unterzieht.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Fixierung von Reaktivfarbstoffen oder Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte, welche ein Homo- oder Copolymer enthaltend wiederkehrende Strukturen der Formel

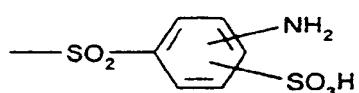


oder



45 aufweist, behandelt, worin

$R_1$  unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest -CONH-(alk)-T, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbamoyl, Aminophenylsulfonyl, Amino oder einen Rest -NHR<sub>3</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup>, -COO-(alk)-T oder



55 substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ist,  
T für Wasserstoff oder für einen Rest -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>3</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup> steht, R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl bedeutet,  
Y<sup>-</sup> ein Anion darstellt,  
(alk) einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenrest bedeutet, und

R und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander je für Wasserstoff oder Benzyl stehen oder unabhängig eine der oben für R<sub>1</sub> angegebenen Bedeutungen haben.

Die Gruppen der Formel (2) können in den erfindungsgemäß verwendeten Homo- oder Copolymeren jeweils in

5 Form des freien Amins oder in Salzform vorliegen, wobei als Gegenion zur Ammoniumgruppe prinzipiell alle üblichen Anionen, z.B. das Sulfatanion oder vorzugsweise ein Halogenidanion wie das Bromid- oder Chloridion, in Frage kommen.

Bei dem Alkylrest R<sub>1</sub> handelt es sich z.B. um Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.-oder tert.-Butyl oder 10 um geradkettiges Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl, wobei diese Alkylreste jeweils einen oder mehrere gleiche oder verschiedene der zuvor genannten Substituenten tragen können. R<sub>1</sub> bedeutet bevorzugt einen gegebenenfalls wie zuvor genannt substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, besonders bevorzugt einen gegebenenfalls wie zuvor genannt substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest und insbesondere bevorzugt einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, der mindestens einen der zuvor genannten Substituenten trägt.

Bei dem Alkylrest R<sub>3</sub> handelt es sich z.B. um Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.-oder tert.-Butyl oder 15 um geradkettiges Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl. R<sub>3</sub> bedeutet bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl und insbesondere bevorzugt Methyl.

Bei Y kann es sich um ein beliebiges Anion handeln. Bevorzugt steht Y<sup>-</sup> für ein Halogenidanion, z.B. für das Bromidion Br<sup>-</sup> oder insbesondere für das Chloridion Cl<sup>-</sup>.

Bei (alk) handelt es sich z.B. um Methylen oder um geradkettiges oder verzweigtes Ethylen, Propylen, Butylen, 20 Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen oder Decylen. Der Rest (alk) steht bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, z.B. für Methylen, 1,1 oder 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen oder geradkettiges oder verzweigtes Butylen, Pentylen oder Hexylen, und besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen.

T bedeutet z.B. Wasserstoff, oder einen Rest -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>3</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, worin für R<sub>3</sub> und Y<sup>-</sup> jeweils die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Bevorzugt steht T für Wasserstoff, Amino, N-Mono- oder 25 N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino oder einen Rest -N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, worin R<sub>3</sub> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und Y<sup>-</sup> ein Halogenidanion bedeuten. Besonders bevorzugt bedeutet T N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino oder einen Rest -N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, worin R<sub>3</sub> Methyl oder Ethyl und Y das Bromid- oder Chloridion bedeuten.

Ist der Rest R<sub>1</sub> durch Aminophenylsulfonyl substituiert, handelt es sich z.B. um o- oder m-Aminophenylsulfonyl und bevorzugt um p-Aminophenylsulfonyl.

30 R<sub>1</sub> bedeutet bevorzugt einen unsubstituierten oder durch Hydroxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest -CONH-(alk)-T, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbamoyl, p-Aminophenylsulfonyl, Amino oder einen Rest -NHR<sub>3</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup> oder -COO-(alk)-T substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, worin (alk) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Y<sup>-</sup> ein Halogenidanion und T Wasserstoff, Amino, N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder ein N,N,N-Tri-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylammoniumhalogenid sind.

35 R<sub>1</sub> steht bevorzugt für einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Amino, N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino, N,N,N-Tri-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylammoniumhalogenid oder einen Rest -CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>-N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>-N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, worin R<sub>3</sub> Methyl oder Ethyl bedeutet, substituiert ist.

Besonders bevorzugte Bedeutungen von R<sub>1</sub> sind C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, besonders 2-Hydroxyethyl, Cyano-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, besonders 2-Cyanoethyl, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, besonders 2-N,N-Dimethylaminoethyl oder ein Rest der Formel

40



45



oder

50



worin R<sub>4</sub> Wasserstoff oder Methyl bedeutet, n für die Zahl 1 oder 2 und m für eine Zahl von 1 bis 3 stehen und T N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino oder ein Rest -N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, worin R<sub>3</sub> Methyl oder Ethyl und Y<sup>-</sup> das Bromid- oder Chloridion bedeuteten, ist.

55 Haben die Reste R und R<sub>2</sub> eine der zuvor für R<sub>1</sub> angegebenen Bedeutungen, so gelten hierbei unabhängig die zuvor angegebenen Bevorzugungen.

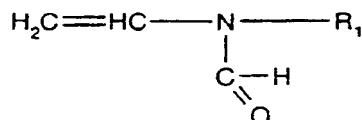
R und R<sub>2</sub> bedeuten unabhängig voneinander je bevorzugt Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt

Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und insbesondere bevorzugt je Wasserstoff.

Die als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymeren enthaltend wiederkehrende Strukturen der zuvor angegebenen Formel (2) können hergestellt werden, z.B. indem man N-Vinylimidazol und gegebenenfalls weitere copolymerisierbare Monomere in geeigneter Weise polymerisiert und gegebenenfalls eine Hydrolyse anschliesst.

5 Die als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymeren enthaltend wiederkehrende Strukturen der zuvor angegebenen Formel (1a) und (1b) können hergestellt werden, z.B. indem man N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid und gegebenenfalls weitere copolymerisierbare Monomere polymerisiert, anschliessend hydrolysiert und die freien Aminogruppen des erhaltenen Homo- oder Copolymers einer Alkylierungsreaktion mit einem Alkylhalogenid  $R_1$ -X und gegebenenfalls  $R_2$ -X' und  $R_2$ -X'', worin  $R$ ,  $R_1$  und  $R_2$  jeweils die zuvor angegebene Bedeutung haben und X, X' und X'' unabhängig voneinander je ein Halogenidanion, vorzugsweise je das Bromid- oder Chloridion, darstellen, unterwirft. Anstelle der Alkylierungsreaktion mit einem geeigneten Alkylhalogenid kommt auch die Umsetzung der Aminogruppen des Homo- oder Copolymers mit einem geeigneten Epoxid oder mit einer doppelbindungshaltigen ungesättigten Verbindung in Frage.

10 Die als Fixiermittel verwendeten Homo- und Copolymeren enthaltend wiederkehrende Strukturen der zuvor angegebenen Formel (1a) und (1b), worin R und  $R_2$  je Wasserstoff sind, können vorteilhaft auch hergestellt werden, indem man eine geeignete Vinylformamido-Verbindung, die z.B. der Formel



20 entspricht und worin  $\text{R}_1$  die zuvor angegebene Bedeutung hat, polymerisiert und anschliessend sauer oder alkalisch hydrolysiert.

Handelt es sich bei den erfindungsgemäss verwendeten Polymeren um ein Copolymer, so kommen z.B. die folgenden copolymerisierbaren Monomere in Frage: Allylamin- oder Diallylamin-Derivate wie z.B. Diallylamin, N-Methyl-diallylamin, N-Ethyldiallylamin, N,N-Dimethyldiallylammoniumchlorid; Monomere mit Carboxylfunktion, z.B. (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Vinylessigsäure, Vinyloxyessigsäure, Vinylpropionsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Allylessigsäure, Allyloxyessigsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethylacrylsäure, Allylmalonsäure, Allyloxymalonsäure, Methylenmalonsäure, 2-Hydroxy(meth)acrylsäure, 2-Halogeno(meth)acrylsäure,  $\alpha$ -Ethylacrylsäure, Acrylamidoglycolsäure, Glutaconsäure,  $\beta$ -Carboxyethylacrylat, Allyloxy-3-hydroxybutansäure oder Allylbernsteinsäure; oder stickstoffhaltige und nicht-ionische Comonomere, z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-N-methyl-imidazol, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylinimidazolin, N-Vinylcaprolactam, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat,  $C_1-C_{22}$ -Alkylvinylketon,  $C_1-C_{22}$ -Alkylvinylether, Olefine (Ethylen, Propylen, Isobuten), 1,2-Dimethoxyethylen, Hydroxy- $C_2-C_4$ -Alkyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäurealkylester- $C_1-C_{22}$ , (Meth)acrolein, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, N-Mono/N,N-Di- $C_1-C_{10}$ -Alkyl-(meth)acrylamid, ( $C_1-C_4$ )-Alkoxy-(meth)acrylate, oder N,N-Di- $C_1-C_2$ -Alkylamino- $C_1-C_4$ -alkyl-(meth)acrylate in Form der Salze oder in quaternierter Form, wobei geeignete Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl/Ethyl-sulfat, Methyl/Ethyl-chlorid oder Benzylchlorid sind.

Bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemässen Fixiermitteln sind Allylamin- oder Diallylamin-Derivate, (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Hydroxy- $C_2-C_4$ -Alkyl-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure- $C_1-C_{22}$ -alkylester, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono/N,N-Di- $C_1-C_{10}$ -Alkyl-(meth)acrylamid oder N,N-Di- $C_1-C_2$ -Alkylamino- $C_2-C_4$ -alkyl-(meth)acrylate in Form der Salze oder in quaternierter Form, wobei geeignete Quaternierungsmittel z.B. Dimethyl/Ethyl-sulfat, Methyl/Ethyl-chlorid oder Benzylchlorid sind.

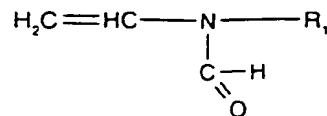
Besonders bevorzugt als copolymerisierbare Monomere in den erfindungsgemässen Fixiermitteln sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Mono- oder N,N-Di- $C_1-C_4$ -Alkyl-(meth)acrylamid.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendeten Polymere betreffen:

- (i) Homopolymere, enthaltend wiederkehrende Einheiten der zuvor angegebenen Formel (1a) oder (1b), worin für die darin enthaltenen Variablen die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten;
- (ii) Copolymere, die durch Polymerisation von 80 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 60 bis 40 Mol-%, N-Vinylimidazol und 20 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 60 Mol-%, N-Vinylformamid und gegebenenfalls anschliessende Hydrolyse erhältlich sind;

(iii) Copolymeren, die durch Polymerisation von 80 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 60 bis 40 Mol-%, N-Vinylimidazol und 20 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 60 Mol-%, einer Verbindung der Formel

5



10

worin für  $\text{R}_1$  die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten, und anschliessende Hydrolyse erhältlich sind;

15 (iv) Copolymeren, die durch Polymerisation von 80 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 60 bis 40 Mol-%, N-Vinylimidazol und 20 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 40 bis 60 Mol-%, N-Vinylpyrrolidon erhältlich sind;

(v) Copolymeren, die durch Polymerisation von N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylformamid und gegebenenfalls anschliessende Hydrolyse erhältlich sind.

20 Es können auch Gemische von mehreren der zuvor genannten Homo- oder Copolymeren als Fixiermittel verwendet werden.

Die als Fixiermittel verwendeten Homo- oder Copolymeren weisen ein durchschnittliches Molekulargewicht von z.B. <500000 und vorzugsweise 1000 bis 200000 auf.

25 Die Herstellung der als Fixiermittel verwendeten Polymere erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. durch ionisch oder vorzugsweise radikalisch eingeleitete Polymerisation der entsprechenden Monomere z.B. in Lösung, Suspension oder Emulsion, und gegebenenfalls anschliessende Hydrolyse. Die Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt in Lösung mit einem Peroxid, Persulfat oder einer Azoverbindung, z.B. mit Kaliumpersulfat oder Azo-bis-(2-amidinopropan)-hydrochlorid, als Radikalkettenstarter, wobei dieser z.B. in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomere, anwesend ist. Schliesst sich an die Polymerisation ein Hydrolyseschritt an, so erfolgt dieser unter alkalischen oder vorzugsweise unter sauren Bedingungen. Im Fall einer sauren Hydrolyse erhält man vorwiegend 30 Polymere mit Struktureinheiten der zuvor angegebenen Formel (1b) oder (2) in Salzform.

Das erfindungsgemäss als Fixiermittel verwendete Homo- oder Copolymer wird unabhängig vom Flottenverhältnis z.B. in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,8 bis 2,5 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Cellulosefasermaterials, eingesetzt.

35 Die Behandlung des Cellulosefasermaterials mit dem Fixiermittel kann vor, während oder vorzugsweise nach dem Färben erfolgen. Vorteilhaft führt man das erfindungsgemässen Verfahren aus, indem man zunächst das Cellulosefasermaterial in üblicher Weise färbt und anschliessend eine Nachbehandlung mit einer das Fixiermittel in der zuvor angegebenen Menge enthaltenden frischen wässrigen Flotte anschliesst. Danach kann das gefärbte Cellulosefasermaterial ohne weiteren Spülvorgang entwässert und auf übliche Weise getrocknet werden.

40 Als Cellulosefasermaterial kommt z.B. regenerierte Cellulose oder insbesondere natürliche Cellulose in Betracht, z.B. Zellwolle, Viskoseseide, Hanf, Leinen, Jute oder vorzugsweise Baumwolle, sowie Fasermischungen mit synthetischen Fasern, z.B. Baumwolle/Polyamid-, oder insbesondere Baumwolle/Polyester-Mischfasern.

Das Textilgut ist in jeglicher Form anwendbar, z.B. als ganz oder teilweise aus nativer oder regenerierter Cellulose bestehende Flocke, Garn, Kreuzspule, Garnstrang, Gewebe, Gewirke oder Filz.

45 Die Färbungen erfolgen mit Substantivfarbstoffen oder Reaktivfarbstoffen, wobei alle üblichen Direktfarbstoffe und Reaktivfarbstoffe, wie sie z.B. in Colour Index, 3. Auflage (1971) sowie den Nachträgen dazu unter den Rubriken "Direct Dyes" und "Reactive Dyes" beschrieben sind, in Frage kommen.

Beispiele sind sulfogruppenhaltige Monoazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffe, die im Fall von Reaktivfarbstoffen mindestens eine faserreaktive Gruppe, z.B. eine Halotriazinylgruppe oder einen Vinylsulfonylrest, tragen.

50 Die Färbungen des Cellulosefasermaterials mit dem Farbstoff können nach dem Ausziehverfahren oder nach einem zweistufigen Verfahren, z.B. mittels Foulardieren oder Bedrucken und anschliessender Fixierung, in üblicher Weise erfolgen.

Erfolgt die Färbung mit Substantivfarbstoffen, ist ein Ausziehverfahren bei einem neutralen bis sauren pH-Wert bevorzugt.

55 Erfolgt die Färbung mittels Reaktivfarbstoffen, ist ein Ausziehverfahren oder das Foulardieren mit anschliessender Fixierung des Farbstoffes auf der Faser bevorzugt. Die Fixierung kann dabei in üblicher Weise, z.B. mittels Hitzeeinwirkung gemäss einem Dämpfverfahren oder einem Thermosolierprozess oder vorzugsweise nach der Kaltverweilmethode, vorteilhaft durch Lagerung des imprägnierten Fasermaterials bei Raumtemperatur, erfolgen.

Die Nachbehandlung erfolgt bevorzugt nach dem Ausziehverfahren. Das Flottenverhältnis kann dabei innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden und beträgt z.B. 1:4 bis 1:100 und vorzugsweise 1:5 bis 1:40.

Besondere Vorrichtungen sind nicht erforderlich. Es können z.B. die üblichen Färbeapparate, z.B. offene Bäder, Haspelkufen, Jigger oder Paddel, Düsen- oder Zirkulationsapparate, verwendet werden.

5 Man arbeitet zweckmässig bei einer Temperatur von z.B. 20 bis 70°C und vorzugsweise 30 bis 50°C. Die Behandlungszeit kann z.B. 20 bis 60 Minuten und vorzugsweise 30 bis 40 Minuten betragen. Der pH-Wert der Flotte liegt in der Regel bei 4 bis 8 und vorzugsweise bei 5 bis 7.

Die Flotte kann ausser dem Fixiermittel weitere übliche Zusätze, z.B. Elektrolyte wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Dispergier- und Netzmittel sowie Entschäumer, enthalten.

10 Man erhält nach dem erfindungsgemässen Verfahren Färbungen und Drucke von Reaktivfarbstoffen oder Substantivfarbstoffen auf Cellulosefasermaterial, welche eine erhebliche Verbesserung der Nassechtheiten, wie z.B. der Wasch- und Wasserechtheiten und insbesondere der Chlorechtheit aufweisen, ohne dass die Farbausbeute, Nuance oder die Lichtechtheiten negativ beeinflusst werden. Außerdem zeigen die behandelten Färbungen und Drucke keinerlei Versteifung.

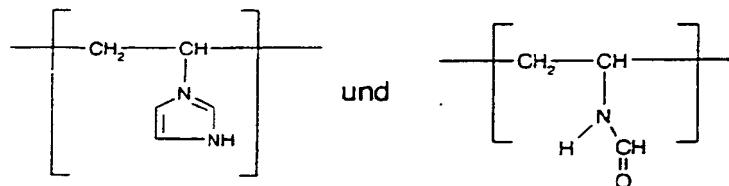
15 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung.

#### Herstellungsbeispiele

##### Beispiel 1:

20 32,9 g N-Vinylimidazol, 24,9 g N-Vinylformamid und 100 g entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 80°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 1,5 g Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Man erhält eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln

25

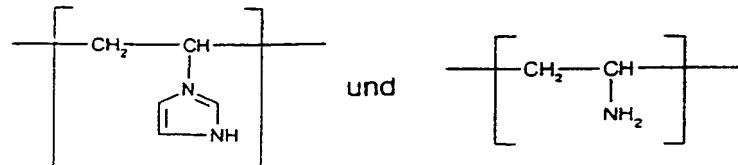


35 enthält.

##### Beispiel 2:

40 Die gemäss Beispiel 1 erhaltene Polymerlösung wird mit Wasser auf einen Gehalt von 20 Gew.-% verdünnt und mit 40 g 37%iger Salzsäure 4 Stunden bei 80°C erhitzt. Man erhält eine viskose, klare Polymerlösung. Das Polymer enthält im wesentlichen Einheiten der Formeln

45

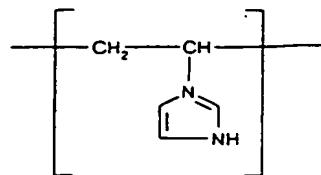


50

und liegt als Hydrochlorid vor.

##### Beispiel 3:

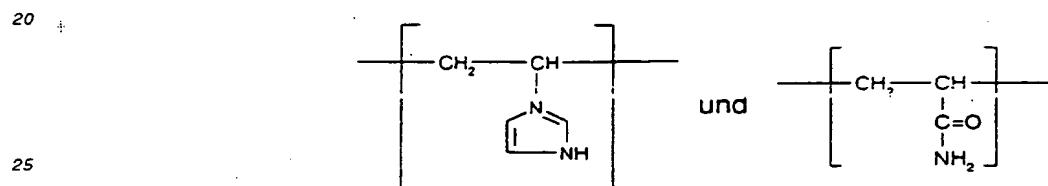
55 25 g Vinylimidazol und 35 g entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 80°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 0,5 g Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 5 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Man erhält eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz Struktureinheiten der Formel



10 enthält.

Beispiel 4:

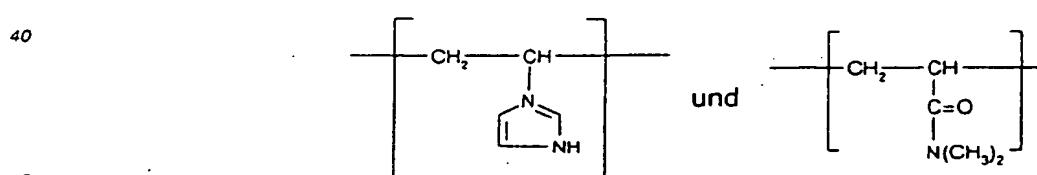
15 22,3 g Vinylimidazol, 18,7 g einer 30%ige Acrylamidlösung und 134 g entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 80°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 0,7 g Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Man erhält eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



enthält.

30 Beispiel 5:

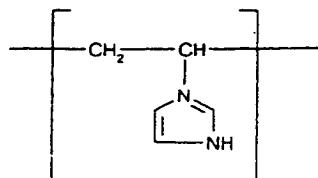
35 20,8 g Vinylimidazol, 9,4 g Dimethylacrylamid und 110 g entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 75°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 0,7 g Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 5 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Man erhält eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



enthält.

50 Beispiele 6 bis 12:

55 Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 24,9 g N-Vinylformamid die jeweils äquimolare Menge eines der in Tabelle 1 in Spalte 2 angegebenen Comonomeren, so erhält man Polymerlösungen, deren Wirksubstanzen, neben der Struktureinheit der nachfolgend angegebenen Formel im wesentlichen solche Struktureinheiten enthalten, welche den in Tabelle 1 in Spalte 3 angegebenen Formeln entsprechen.



10

Tabelle 1

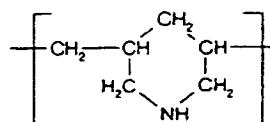
15

Beispiel Comonomer

Struktureinheit der Formel

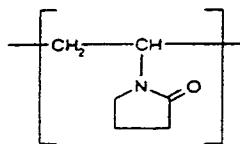
20

6 Diallylamin



25

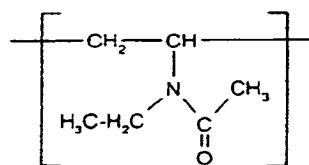
7 N-Vinylpyrrolidon



30

35

8 N-Vinyl-N-ethylacetamid



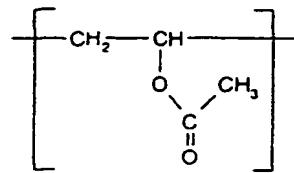
40

45

50

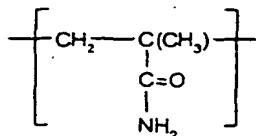
55

5            9            Vinylacetat



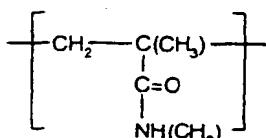
10

10            Methacrylamid



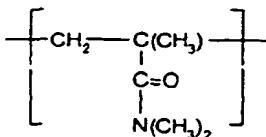
15

20            11            N-Methylmethacrylamid



25

30            12            N,N-Dimethylmethacrylamid

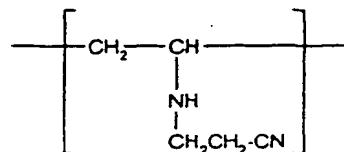


35

Beispiel 13:

35            25 g 3-(N-Vinylformamido)-propionitril und 90 g Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 70°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 0,22 g Azo-bis(amidinopropane)-hydrochlorid in 10 g Wasser innerhalb von 30 Minuten bei dieser Temperatur zugetropft. Die Polymerlösung wird 5 Stunden bei 70°C nachpolymerisiert. Das ausgefallene Polymer wird abgetrennt, in 100 g Wasser und 20 g 37%iger Salzsäure gegeben und 5 Stunden bei 95°C hydrolysiert. Das Polymer, welches im wesentlichen Einheiten der Formel

45

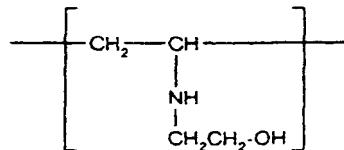


50            enthält, wird in Aceton eingefällt, getrocknet und anschliessend in Wasser gelöst.

Beispiel 14:

55            150 g einer Polyvinylamin/HCl-Lösung (Hydrolysegrad ca. 80%, Herstellung analog US 4 421 602) werden mit Natriumhydroxidlösung auf pH 10 gestellt. 0,5 g Benzyltrimethylammoniumchlorid werden addiert und die Reaktionslösung auf 80°C aufgeheizt. Anschliessend tropft man 23 g 2-Chlorethanol innerhalb von 3 Stunden zu, wobei der pH-Wert konstant bei ca. 9,5 gehalten wird. Danach wird noch 3 Stunden bei 80°C gehalten. Der pH-Wert wird dann auf 3 eingestellt, das Polymer in Aceton eingefällt und getrocknet. Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 33% wird eine

leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formel



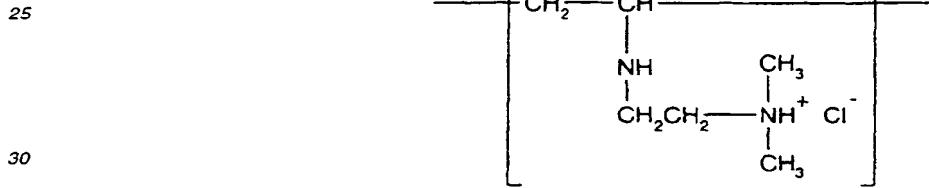
10

enthält.

Beispiel 15:

15 150 g einer Polyvinylamin/HCl-Lösung (Hydrolysegrad ca. 80%, Herstellung analog US 4 421 602) werden mit Natriumhydroxidlösung auf pH 10 gestellt. 0,3 g Benzyltrimethylammoniumchlorid werden addiert und die Reaktionslösung auf 80°C erhitzt. Anschliessend tropft man 39,1 g 1-Chlor-2-N,N-dimethylaminoethanhydrochlorid gelöst in 50 g Wasser innerhalb von 3 Stunden zu, wobei der pH-Wert konstant bei ca. 9,5 gehalten wird. Danach wird noch 3 Stunden bei 80°C gehalten. Der pH-Wert wird dann auf 3 eingestellt, das Polymer in Aceton eingefällt und getrocknet.

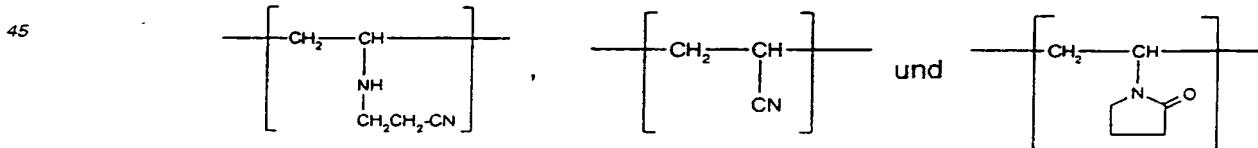
20 Nach Einstellung eines Aktivgehalts von 33% wird eine leicht viskose, klare Polymerlösung erhalten, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formel



enthält.

Beispiel 16:

35 20 g 3-(N-vinylformamido)-propionitril, 8,5 g Acrylnitril, 8,9 g N-Vinylpyrrolidon und 139 g Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf 75°C erhitzt. Man tropft innerhalb von 90 Minuten bei 75-80°C eine Lösung von 0,9 g Azo-bis(amidinopropane)-hydrochlorid in 10 g Wasser zu. Nach 4 Stunden Nachpolymerisation gibt man 31,8 g 37%iger Salzsäure hinzu und erhitzt 5 Stunden auf 95°C. Das Polymer wird in Ethanol eingefällt, getrocknet und anschliessend eine 25%ige, wässrige Lösung hergestellt, deren Wirksubstanz im wesentlichen Einheiten der Formeln



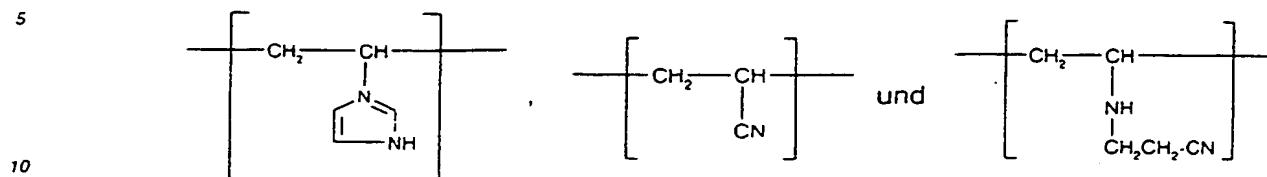
50

enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 17:

55 12,2 g Vinylimidazol, 8 g Acrylnitril, 18,7 g 3-(N-vinylformamido)-propionitril und 145 g entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 80°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 0,95 g Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Nach 4 Stunden Nachpolymerisation gibt man 27,6 g 37%iger Salzsäure hinzu und erhitzt 4 Stunden auf 80°C. Das Polymer wird in Aceton eingefällt, getrocknet und

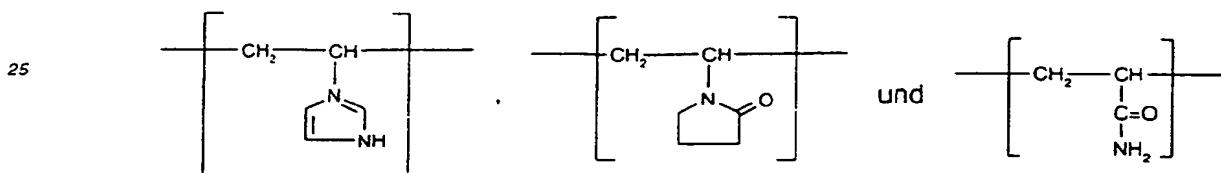
anschliessend eine 30% ige wässrige Lösung hergestellt, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 18:

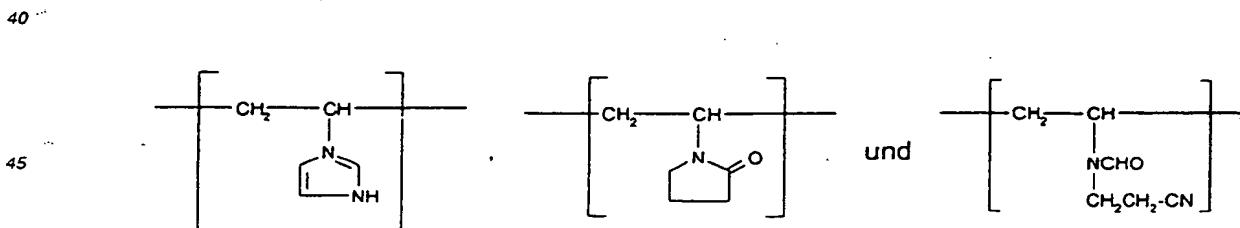
14,1 g Vinylimidazol, 16,7 g Vinylpyrrolidon, 35,7 g einer 30%igen Acrylamidlösung und 199 g entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 80°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 1 g Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Man erhält eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



enthält.

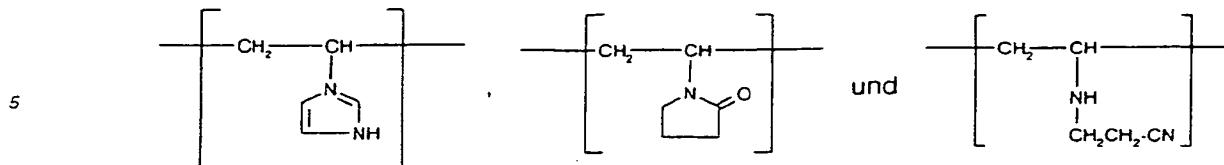
Beispiel 19:

35        a) 16,9 g Vinylimidazol, 20 g Vinylpyrrolidon, 22,3 g 3-(N-vinylformamido)-propionitril und 226 g entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 80°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 1,2 g Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Man erhält eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



enthält.

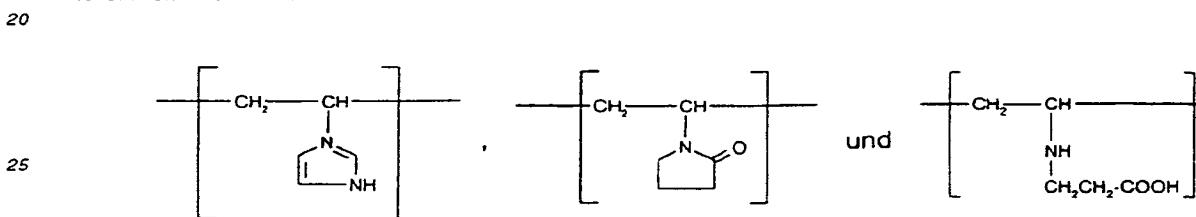
b) 148 g der gemäss Beispiel 19 a) erhaltenen Polymerlösung und 17,8 g 37%ige Salzsäure werden 4 Stunden auf 80°C geheizt. Das Polymer wird in Aceton eingefällt, getrocknet und anschliessend eine 30% ige wässrige Lösung hergestellt, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



10 enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 20:

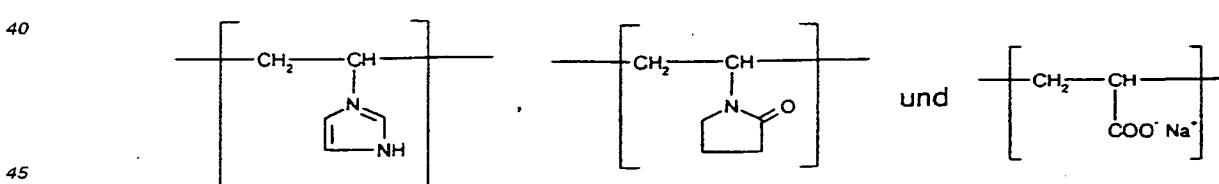
15 14,1 g Vinylimidazol, 16,7 g Vinylpyrrolidon, 25,7 g 3-(N-vinylformamido)-propionsäureethylester und 215 g entionisiertes Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 80°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 1 g Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Nach 4 Stunden Nachpolymerisation gibt man 29,6 g 37%ige Salzsäure hinzu und erhitzt 4 Stunden auf 80°C. Das Polymer wird in Aceton eingefällt, getrocknet und anschliessend eine 20% ige wässrige Lösung hergestellt, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 21:

30 Eine Lösung aus 9 g Acrylsäure in 88 g entionisiertem Wasser wird mit ca. 16 g einer 30%igen Natriumhydroxyd-lösung bis pH 6,6 neutralisiert. Diese Acrylsäurelösung, 11,8 g Vinylimidazol, und 13,9 g Vinylpyrrolidon werden in 35 einem Reaktor vorgelegt und auf ca. 80°C geheizt. Dann wird eine Lösung von 0,85 g Azo-bis(amidinopropan)-hydrochlorid in 10 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Anschliessend lässt man 4 Stunden bei 80°C nachpolymerisieren. Man erhält eine Polymerlösung, deren Wirksubstanz im wesentlichen Struktureinheiten der Formeln



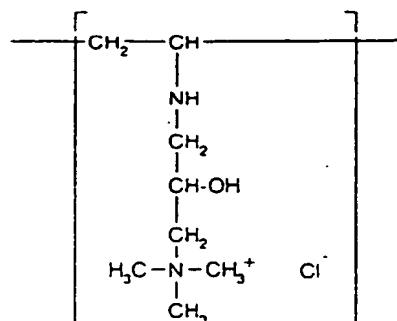
enthält.

Beispiel 22:

50 100 g einer Polyvinylaminhydrochlorid-Lösung (Hydrolysegrad ca. 80% Konzentration ca. 18%, hergestellt analog US 4 421 602) werden in einem Reaktor vorgelegt, durch Zugabe von NaOH auf pH 10,5 gestellt und auf 75°C erhitzt. Man tropft innerhalb von 60 Minuten bei 75°C eine Lösung von 42,6 g (3-Chlor-2-hydroxypropyl)trimethylammonium-chlorid in 42,6 g Wasser zu und hält dabei den pH-Wert bei ca. 10. Man erhitzt ca. 4 Stunden auf 75-80°C, stellt dann den pH-Wert auf 2,0 ein, fällt das Polymer in Ethanol ein und trocknet es. Anschliessend wird eine 33%ige, wässrige Lösung des Polymers hergestellt, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formel

5

10



enthält.

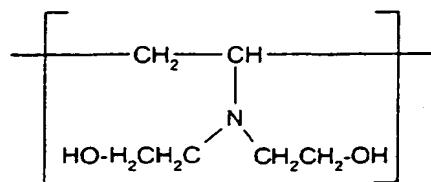
15

Beispiel 23:

100 g einer Polyvinylamin/HCl-Lösung (Hydrolysegrad ca. 80%, Konz. ca. 18%, Herstellung analog US 4 421 602) werden auf pH 10 mit NaOH gestellt. 0,2 g Benzyltrimethylammoniumchlorid werden addiert und die Reaktionslösung 20 auf 80°C erhitzt. 31 g Chlorethanol werden innerhalb von 210 Minuten zuge tropft, wobei der pH-Wert konstant bei ca. 9,5 gehalten wird. Danach wird noch 3 Stunden auf 80°C erhitzt. Der pH-Wert wird dann auf 2,5 gestellt und anschließend das Polymer in Aceton eingefällt und getrocknet. Man stellt eine 20%ige wässrige Lösung des Polymers her, welches im wesentlichen Struktureinheiten der Formel

25

30



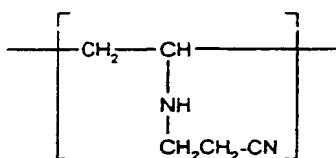
35 enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiel 24:

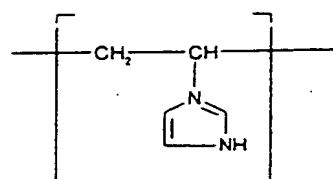
40 40 g 3-(N-Vinylformamido)-propionitril, 10,1 g Vinylimidazol und 82,1 g Wasser werden auf 80°C erhitzt. Man tropft innerhalb von 90 Minuten eine Lösung von 0,95 g Azo-bis(amidinopropane)-hydrochlorid in 10 g Wasser zu. Nach 4 Stunden Nachpolymerisation werden 42,3 g 37%ige HCl addiert und das Reaktionsgemisch 5 Stunden auf 95°C erhitzt. Das Polymer wird dann in Ethanol eingefällt und getrocknet. Man stellt eine 33%ige, wässrige Lösung des Polymers her, welches im wesentlich Struktureinheiten der Formeln

45

50



und

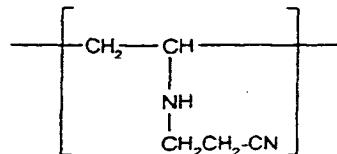


55 enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

Beispiele 25 bis 29:

Verfährt man wie in Beispiel 24 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 10,1 g Vinylimidazol die jeweils äquimolare Menge eines der in Tabelle 2 in Spalte 2 angegebenen Comonomeren, so erhält man Polymerlösungen, deren 5 Wirksubstanzen als Hydrochlorid vorliegen und neben der Struktureinheit der nachfolgend angegebenen Formel im wesentlichen solche Struktureinheiten enthalten, welche den in Tabelle 2 in Spalte 3 angegebenen Formeln entsprechen.

10



15

20

25

30

35

40

45

50

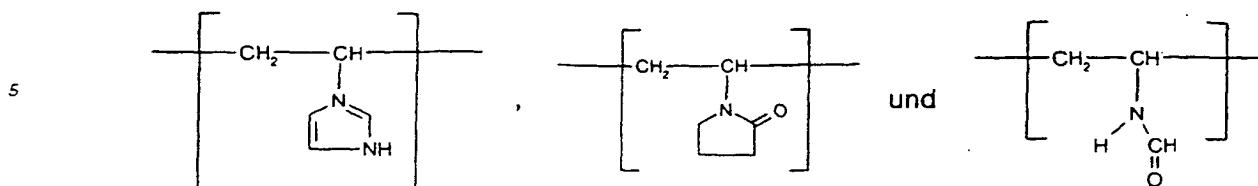
55

Tabelle 2

5	Beispiel	Comonomer	Struktureinheit der Formel
10	25	Diallylamin	
15	26	Acrylsäure	
25	28	N-Vinyl-N-ethylacetamid	
35			
40			
45			

Beispiel 30:

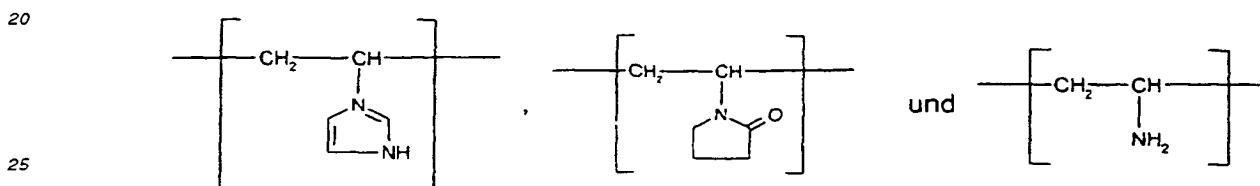
50 12,8 g Vinylformamid, 20 g Vinylpyrrolidon, 16,9 g Vinylimidazol und 187,6 g Wasser werden in einem Reaktor vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Man tropft innerhalb von 90 Minuten eine Lösung aus 1,2 g Azo-bis(amidinopropane)-hydrochlorid und 10 g Wasser zu. Nach 4 Stunden Nachpolymerisation wird das Polymer in Aceton eingefällt und getrocknet. Man stellt eine 20%ige, wässrige Lösung des Polymers her, welches im wesentlichen Einheiten der Formeln



enthält.

Beispiel 31:

15 147 g des gemäss Beispiel 30 erhaltenen Polymers und 21 g 37%ige HCl werden in einem Reaktor vorgelegt und 5 Stunden bei 95°C hydrolysiert. Das Polymer wird in Ethanol eingefällt und getrocknet. Man stellt eine 20%ige wässrige Lösung des Polymers her, welches im wesentlichen Einheiten der Formeln

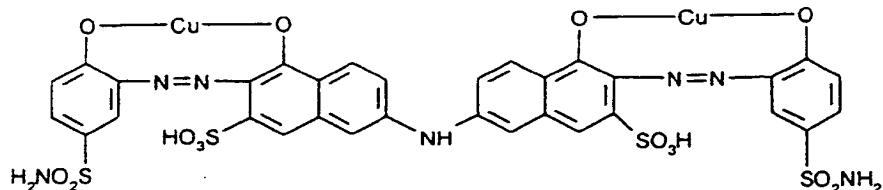


enthält und als Hydrochlorid vorliegt.

30 Anwendungsbeispiele

Beispiel 32:

35 2 Stücke à 20 g eines gebleichten Baumwoll-Trikots werden mit einem Flottenverhältnis von 1:30 nach einem Ausziehverfahren gefärbt, indem man mit dem in Wasser vorgenetzten Baumwoll-Trikot in eine auf 40°C erwärmte Flotte enthaltend 0,3 g Farbstoff der Formel



und 20 g/l calc. Glaubersalz eingeht, die Färbeitemperatur mit 1°C/min auf 98°C aufheizt, 60 Minuten bei dieser Temperatur färbt, anschliessend auf 70°C abkühlen lässt, das gefärbte Material herausnimmt und 5 Minuten in fliessendem kaltem Wasser spült.

50 Eines der beiden gefärbten Baumwoll-Trikot-Stücke wird anschliessend während 30 Minuten bei 40°C und einem Flottenverhältnis von 1:30 mit einer frischen wässrigen Flotte behandelt, die 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilmaterials, des Polymers gemäss Beispiel 1 aufweist (bezogen auf 100% Aktivsubstanz) und mit Essigsäure auf pH 6 eingestellt ist. Die solchermassen nachbehandelte Färbung wird ohne Spülen entwässert und getrocknet.

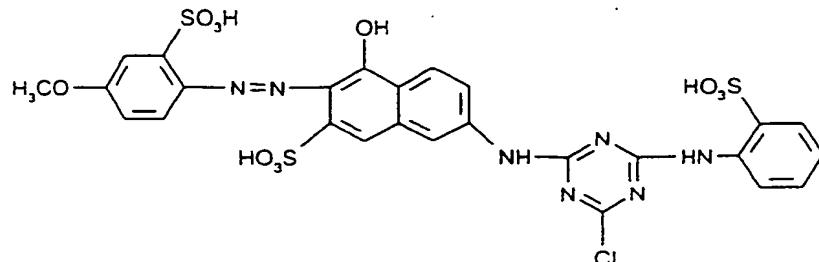
55 Ein Vergleich des nachbehandelten und des nicht nachbehandelten Baumwoll-Trikots zeigt, dass das erstere eine erhebliche verbesserte Waschechtheit aufweist.

Verfährt man wie oben beschrieben, und verwendet anstelle des Polymers gemäss Beispiel 1 1 Gew.-%, bezogen auf das Textilmaterial, eines der Polymere gemäss einem der Beispiele 2 bis 31, wird ebenfalls ein Baumwoll-Trikot mit einer verbesserten Waschechtheit erhalten.

Beispiel 33:

20 g nicht-mercerisierter Baumwoll-Cretonne wird gemäss einem Kaltverweilverfahren mit einer wässrigen Färbeplatte enthaltend 30 g/l des Farbstoffes der Formel

5



10

15

10 g/l calc. Natriumcarbonat und 5 ml/l 30%ige Natriumhydroxidlösung foulardiert (Flottenaufnahme 80%), anschliessend 6 Stunden bei Raumtemperatur gelagert und durch mehrfaches Spülen und Waschen vom nichtfixierten Farbstoff befreit.

20 Das gefärbte Baumwoll-Gewebe wird anschliessend während 30 Minuten bei 40°C und einem Flottenverhältnis von 1:30 mit einer frischen wässrigen Flotte behandelt, die 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Textilmaterials, des Polymers gemäss Beispiel 1 aufweist (bezogen auf 100% Aktivsubstanz) und mit Essigsäure auf pH 6 eingestellt ist. Die solchermassen nachbehandelte Färbung wird ohne Spülen entwässert und getrocknet. Das nachbehandelte Baumwollgewebe weist eine gegenüber dem nicht nachbehandelten Baumwoll-Gewebe erhebliche verbesserte Waschechtheit auf.

25 Verfährt man wie oben beschrieben, und verwendet anstelle des Polymers gemäss Beispiel 1 1 Gew.-%, bezogen auf das Textilmaterial, eines der Polymere gemäss einem der Beispiele 2 bis 31, wird ebenfalls ein Baumwoll-Trikot mit einer verbesserten Waschechtheit erhalten.

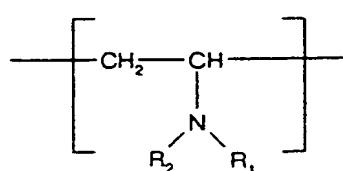
30 Verfährt man wie oben beschrieben, und verwendet anstelle von 1 Gew.-% 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Textilmaterial, eines der Polymere gemäss Beispiel 1 bis 31, wird ein Baumwoll-Trikot mit einer nochmals verbesserten Waschechtheit erhalten.

**Patentansprüche**

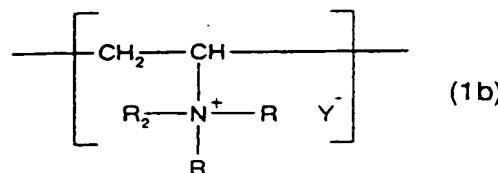
35

1. Verfahren zur Fixierung von Reaktivfarbstoffen oder Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte, welche ein Homo- oder Copolymer enthaltend wiederkehrende Strukturen der Formel

40



(1a),



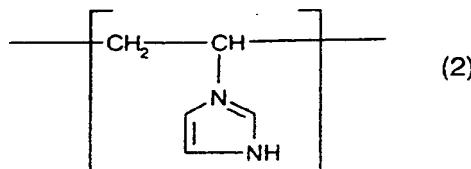
(1b)

45

50

oder

55



10 aufweist, behandelt, worin

R<sub>1</sub> unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest -CONH-(alk)-T, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbamoyl, Aminophenylsulfonyl, Amino oder einen Rest -NHR<sub>3</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>Y<sup>-</sup>, -COO-(alk)-T oder

15

20



25 substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ist,  
T für Wasserstoff oder für einen Rest -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>3</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup> steht,  
R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl bedeutet,  
Y<sup>-</sup> ein Anion darstellt,  
(alk) einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylenrest bedeutet, und  
R und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander je für Wasserstoff oder Benzyl stehen oder unabhängig eine der oben für  
R<sub>1</sub> angegebenen Bedeutungen haben.

30 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fasermaterial nach der Färbung behandelt.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R und R<sub>2</sub> in den Formeln (1a) und (1b) unabhängig voneinander je für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, besonders je für Wasserstoff, stehen.

35 4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>1</sub> in Formel (1) einen unsubstituierten oder durch Hydroxy, Cyano, Carbamoyl, einen Rest -CONH-(alk)-T, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbamoyl, p-Aminophenylsulfonyl, Amino oder einen Rest -NHR<sub>3</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(R<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> Y<sup>-</sup> oder -COO-(alk)-T substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest bedeutet, worin (alk) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen, R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Y ein Halogenidanion und T Wasserstoff, Amino, N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder ein N,N,N-Tri-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylammoniumhalogenid sind.

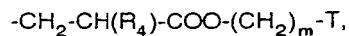
40 5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>1</sub> in Formel (1) einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenrest, der unsubstituiert oder durch Hydroxy, Cyano, Amino, N-Mono- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino, N,N,N-Tri-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylammoniumhalogenid oder einen Rest -CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>-N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>1-3</sub>-N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, worin R<sub>3</sub> Methyl oder Ethyl bedeutet, substituiert ist, bedeutet.

45 6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>1</sub> in Formel (1) C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, Cyano-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylamino-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, oder einen Rest der Formel

50



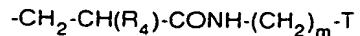
(3a)



(3b)

55

oder



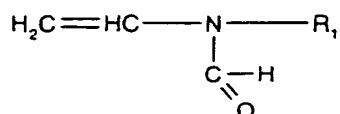
(3c).

5 bedeutet, worin  $\text{R}_4$  Wasserstoff oder Methyl ist,  $n$  für die Zahl 1 oder 2 und  $m$  für eine Zahl von 1 bis 3 stehen und  $T$   $\text{N,N-Di-C}_1\text{-C}_2\text{-Alkylamino}$  oder ein Rest  $-\text{N}(\text{R}_3)_3^+\text{Y}^-$ , worin  $\text{R}_3$  Methyl oder Ethyl und  $\text{Y}^-$  das Bromid- oder Chloridion bedeuten, ist.

10 7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Homo- oder Copolymer um ein Homopolymer, enthaltend wiederkehrende Einheiten der im Anspruch 1 angegebenen Formel (1a) oder (1b), handelt.

15 8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Homo- oder Copolymer um ein Copolymer, welches durch Polymerisation von 80 bis 20 Mol-% N-Vinylimidazol und 20 bis 80 Mol-% N-Vinylformamid erhältlich ist, handelt.

20 9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Homo- oder Copolymer um ein Copolymer, welches durch Polymerisation von 80 bis 20 Mol-% N-Vinylimidazol und 20 bis 80 Mol-% einer Verbindung der Formel



25

worin  $\text{R}_1$  die im Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, und anschliessende Hydrolyse erhältlich ist, handelt.

30 10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Homo- oder Copolymer um ein Copolymer, welches durch Polymerisation von 80 bis 20 Mol-% N-Vinylimidazol und 20 bis 80 Mol-% N-Vinylpyrrolidon erhältlich ist, handelt.

35 11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Homo- oder Copolymer um ein Copolymer, welches durch Polymerisation von N-Vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylformamid erhältlich ist, handelt.

40 12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer ein mittleres Molekulargewicht von 1000 bis 200000 aufweist.

45 13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Homo- oder Copolymer in einer Menge von 0,2 bis 4 Gew.-% Wirkstoffgehalt, bezogen auf das Gewicht des Cellulosefasermaterials, in der Flotte vorhanden ist.

50 14. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit der das Homo- oder Copolymer enthaltenden Flotte nach dem Ausziehverfahren erfolgt.

55

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 812 949 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
22.07.1998 Patentblatt 1998/30

(51) Int Cl. 6: D06P 1/52, D06P 5/08,  
D06M 15/356

(43) Veröffentlichungstag A2:  
17.12.1997 Patentblatt 1997/51

(21) Anmeldenummer: 97810340.6

(22) Anmeldetag: 03.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

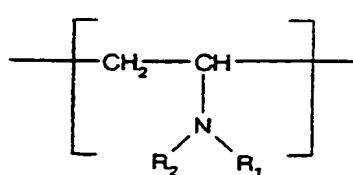
(30) Priorität: 11.06.1996 CH 1458/96

(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
4057 Basel (CH)

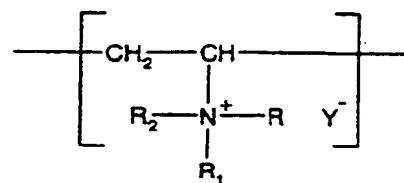
(72) Erfinder: Ouziel, Philippe  
68130 Altkirch (FR)

(54) Verfahren zur Behandlung von gefärbtem Cellulosefasermaterial

(57) Es wird ein Verfahren zur Fixierung von Reaktivfarbstoffen oder Substantivfarbstoffen auf cellulosehaltigem Fasermaterial beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Fasermaterial vor, während oder nach der Färbung mit einer Flotte, welche ein Homo- oder Copolymer enthaltend wiederkehrende Strukturen der Formel

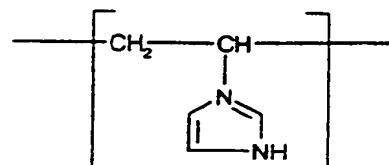


(1a),



(1b)

oder



(2)

aufweist, behandelt, worin die Variablen die in den Ansprüchen angegebene Bedeutung haben. Die erhaltenen Färbungen und Drucke zeichnen sich durch verbesserte Nassechtheiten aus.

EP 0 812 949 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 81 0340

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
X	DE 963 057 C (BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AG) * das ganze Dokument *	1	D06P1/52 D06P5/08 D06M15/356		
X	DE 975 111 C (BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AG) * das ganze Dokument *	1			
X	GB 735 557 A (BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AG) * das ganze Dokument *	1			
X	DE 14 69 618 A (BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AG) 19.Dezember 1968 * das ganze Dokument *	1			
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 26, 30.Juni 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 216699g, Seite 65; Spalte 2; XP002065544 * Zusammenfassung * & RO 63 845 A (INSTITUTUL DE CERCETARI TEXTILE)	1			
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8306 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 83-13366K XP002065545 & JP 57 210 083 A (NIKKA KAGAKU KOGYO) * Zusammenfassung *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)  D06P		
E	DE 197 23 661 A (CIBA GEIGY AG) 18.Dezember 1997 * Tabelle 1 *	1			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	20.Mai 1998	Heywood, C			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtchriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur					
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument					